

Japanese Patent Publication (KOKAI) No. 61-55277

Title of the Invention:

Woven Cloth for Ink-jet Textile Printing, and Dyeing Method

Abstract of the Disclosure:

An woven cloth which can form a sharp and clear pattern without any blot by dyeing by an ink-jet system, and dyeing method for the woven cloth are provided.

The woven cloth for ink-jet dyeing comprises a cloth material which is impregnated with 0.1 to 50 wt% of compound. The compound is non-dyeing property substantially to the dye which is to be dyed to a cloth material.

The method for ink-jet dyeing a woven cloth comprises the steps of: giving a dye ink to the woven cloth by an ink-jet system after impregnating the woven cloth with a compound of 0.1 to 50 wt% which has a non-dyeing property to a dye; carrying out a fixing heat treatment of the woven cloth; and washing the cloth to remove the compound from the cloth.

The compound may be one or more kinds chosen from a water soluble polymer, water-soluble salts, and water insoluble inorganic matter particulates.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-55277

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月19日

D 06 P 7/00
// B 41 J 3/04

1 0 1

8018-4H
8302-2C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット染色用布帛およびその染色法

⑯ 特 願 昭59-176847

⑰ 出 願 昭59(1984)8月27日

⑱ 発 明 者 吉 田 百 合 子 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑱ 発 明 者 増 田 豊 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑱ 発 明 者 中 村 暉 夫 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑲ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット染色用布帛およびその染色法

2. 特許請求の範囲

(1) 布帛素材に染色させる染料に対して実質的に非染色性である化合物を、該布帛素材に対して0.1~50重量%含有することを特徴とするインクジェット染色用布帛。

(2) 染料に対して非染色性である化合物が水溶性高分子、水溶性塩類ならびに水不溶性加微粒子の群から選ばれた1種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のインクジェット染色用布帛。

(3) 染料に対して非染色性である化合物を、布帛に0.1~50重量%含有せしめた後、インクジェット方式により染料インクを付与し、次いで固着熱処理した後、該化合物を洗浄除去することを特徴とするインクジェット染色法。

(4) 染料に対して非染色性である化合物が水溶性高分子、水溶性塩類ならびに水不溶性加微粒子の群から選ばれた1種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のインクジェット染色法。

図第(4)項記載のインクジェット染色法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシャープで鮮明なプリント画像をインクジェット方式により付与し得る布帛に関するものである。

(従来技術)

従来、布帛に図柄を形成する方法として、手捺染、ローラ捺染、スクリーン捺染、転写捺染が採用されて来たが、いずれも予め図柄を形成したスクリーン、彫刻ローラ、転写紙を用意しておくことが必要であり、この方法では経済的な点のみならず、ファッションの多様化している今日に要求される多価多様性、少量生産性ならびに即時プリント性(スピード)を満足することはできない。近年、紙の印写分野でインクジェットによる印写方式が発達し、一部で実用化されている。インクジェット方式による図柄形成は、図柄採取機構やコンピューターと組合せることにより、時間と費用をかけることなく形成可能である点で、繊維分野

でも注目を集め、そのまま布帛類に適用する試みがなされている。たとえば特開昭54-18975号がある。

しかし、この方法を適用しても、布帛は紙と異なり、吸水性のレベルがまちまちであり、かつ繊維組織や組織組織の方向性や空隙があるため、染料インクがタテ、ヨコ方向へニジミ、鮮明な図柄が得られない。かかる欠点を改善するために被印写布帛を予め加熱したり、該布帛を加熱しながら染液を付与する方法など、乾燥を迅速化する方法も提案されているが、かかる方法だけでニジミを防止することはそれほど期待できない。またインクの粘度を上げることとも考えられるが、インクジェットノズルからインクを飛翔させるための粘度は、たとえば通常の捺染で使用するようなペーストの粘度では到底使えず、極めて低粘度のものしか実用性がない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はインクジェット方式による染色において、ニジミがなく、シャープで鮮明な図柄を形成し得

る布帛およびそれを用いた染色法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

(1) 布帛素材に染着させる染料に対して実質的に非染着性である化合物を、該布帛素材に対して0.1~50重量%含有することを特徴とするインクジェット染色用布帛。

(2) 染料に対して非染着性である化合物が水溶性高分子、水溶性塩類ならびに水不溶性無機微粒子の群から選ばれた1種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のインクジェット染色用布帛。

(3) 染料に対して非染着性である化合物を、布帛に0.1~50重量%含有せしめた後、インクジェット方式により染料インクを付与し、次いで固着熱処理した後、該化合物を洗浄除去することを特徴とするインクジェット染色法。

(4) 染料に対して非染着性である化合物が水溶性高分子、水溶性塩類ならびに水不溶性無機微粒子の群から選ばれた1種以上である特許請求の範囲第(3)項記載のインクジェット染色法。

本発明の特徴は、布帛のインクジェット染色において致命的な欠点とされていた図柄のニジミを効果的に防止する点にある。

布帛の染色は繊維に染料が単に吸収されるのではなく、染着するという点で紙の編合と大きな差異がある。

たとえば特開昭55-146786号や特開昭57-70691号などの例では、紙に水溶性高分子を塗布して、支持体上に水溶性高分子層を形成せしめ、この高分子層にインクを染着する技術を開示している。

すなわち、紙の場合のインクジェットでは、インクは高分子層に染着させるものであり、染料を繊維に直接染着せしめる布帛の染色とは全く染着機構が相違するものである。

本発明者らは、かかる染着機構について検討したところ、特定の化合物を布帛に含有せしめると、それに染料インクが吸収されてニジミや拡散が抑制され、しかも該化合物が非染着性なので固着時に染料が布帛に移行することを究明し、濃色で鮮

明な画像を得ることを見出したものである。

本発明でいう布帛とは、織物、編物、不織布をいう。素材としては特に限定がなく各種の合成繊維、天然繊維、これらの混用品などすべての繊維素材を適用することができる。

本発明でいうインクジェット法としては、液滴を飛翔させて染着するものであれば、いずれの方法であつてもよいが、代表的なものとしては、

(1) 加圧振動型、(2) 静電加速型、(3) 圧力パルス型などがある。なかでもインク吐出量が変更できる機構を有するものが好ましく適用される。

インク成分としては、布帛に対し染着可能な染料を含有するものが必要であり、酸性染料、カチオン染料、反応性染料、分散染料、バット染料などが用いられる。インクはそれぞれのインクジェット方式に適したインク設計とすればよいが、環境上および布帛へのニジミの点から水性インクが好ましく適用される。かかるインクには必要に応じて物性調整剤(粘度、表面張力、電導度、pHなどの調整)、防曇剤、殺菌剤、酸素吸収剤、キ

レート化剤、インク乾燥防止剤などの添加剤を配合される。特に、インク乾燥防止剤はインクジェットノズルでのインクづまりを防止する作用を有するもので、たとえば、グリコール、グリコールエーテルなどの多価アルコール類、アミド類、ピロリドン類などの高沸点有機溶剤などが適用される。

かかるインクはそのまま繊維製品に適用してもニジミや拡散が著しく画像が不鮮明になり商品価値がない。

本発明では、適用されるインクを構成する染料に対して非染色性である化合物を布帛に含有せしめるものであるが、かかる化合物は使用するインクに対応して変更されなければならない。

たとえば、布帛を構成する繊維がポリエステルである場合はインクは分散染料を用いて構成される。したがって、かかるインクに非染色性の化合物として、たとえば水溶性高分子、水溶性塩類、水不溶性の無機微粒子などが選択される。

布帛を構成する繊維素材が羊毛、絹、ナイロン、

綿、レーヨンなどアニオン性染料可染素材の場合は染料として、酸性染料、直接染料などアニオン性染料が適用される。かかるアニオン性染料は繊維中のアミノ基などの塩基性成分とイオン結合して染色するものであり、したがって、ゼラチンやカゼインなど塩基性成分を有する高分子には該染料の染色がおこり、繊維への染色が阻止される。したがって、この場合の非染色性化合物としては塩基性成分を含有しない化合物が選択される。

また、アクリル系繊維やカチオン可染ポリエステル系繊維などカチオン性染料で染色される繊維で構成された布帛の場合は、繊維中のカルボン酸基やスルホン酸基などの酸性成分とカチオン性染料がイオン結合して染色する。したがって、この場合には、アルギン酸ナトリウムなど酸性基を含有する高分子ではカチオン性染料の繊維への染色が阻止される。したがって、かかる酸性成分を含有しない化合物が非染色性化合物として選択される。また、綿、羊毛などのセルロース繊維を反応染料で染色する場合には、反応染料はセルロース

との反応で染色する。したがってこの場合には、セルロースまたはメチルセルロースなどを含有する水溶性高分子では反応染料の繊維への染色が阻止される。したがってかかるセルロース成分を含有しない化合物が非染色性化合物として選択される。

かかる非染色性化合物としては各種のものがあげられるが、処理の容易性の点から勘案すると、水溶性のものが好都合であり、たとえば水溶性高分子や水溶性塩類などがあげらる。しかしながら分散染料にもイオン性染料にも染色しないものとして水不溶性無機微粒子があげられる。本発明ではかかる化合物の他にもインクに対して非染色性であれば適用可能であり、特に限定する必要はない。

かかる化合物の具体例をあげる。

水溶性化合物の典型的な例としては、天然水溶性高分子と合成水溶性高分子、水溶性塩類などがある。

天然水溶性高分子としては、たとえば甘糖、馬

鈴糖、トウモロコシ、小麦、などのデンプン物質、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系物質、アルギン酸ナトリウム、アラビヤゴム、ローカサイトビーンガム、トラガントガム、グアーガム、タマリンド種子などの多糖類、ゼラチン、カゼインなどの蛋白質物質、タンニン系物質、リグニン系物質などがある。

合成水溶性高分子としては、たとえばポリビニルアルコール系化合物、ポリエチレンオキサイド系化合物、アクリル酸系水溶性高分子、無水マレイン酸系水溶性高分子などがある。なかでも多糖類系高分子、セルロース系高分子が好ましい。

水溶性塩類としては、たとえば、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物のように、典型的なイオン結晶をつくるものであって、 $\text{pH} 4 \sim 10$ である化合物があげられる。かかる化合物の代表的な例としては、たとえばアルカリ金属では、 Na^+Cl^- 、 Na^+SO_4^- 、 K^+Cl^- 、 CH_3COO^- 、 Na^+ などがあげられ、またアルカリ土類金属と

しては、 CaCO_3 、 MgCO_3 などがあげられる。なかでもNa、K、Caの塩類が好ましい。

水不溶性細微粒子としては、たとえば ZnO 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 BaSO_4 、 TiO_2 、 Al(OH)_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、ケイ酸アルミニウム塩など、更に天然の粘土物質、たとえば、ベントナイト、珪藻土、活性白土、カオリン、タルク、モンモリロナイトなどがあげられる。なかでも粘土物質が好ましい。

これらの非染色性物質は単独または1種以上併用して用いることができる。

本発明は適用する染料に対して非染色性である化合物を選択することが重要である。この非染色性化合物は発色後布帛の風合硬化や、染料や布帛の変色など悪影響を与えない場合は別として、通常は洗浄除去されるのが好ましく、したがって通常の洗浄によって除去可能なものを選択するのが好ましい。

かかる非染色性物質はパッド法、スプレー法、浸漬法、コーティング法、インクジェット法など

の付与手段により布帛に含有せしめる。

布帛に対する非染色性化合物の含有量は、通常0.5~50% owf、好ましくは1~20% owfである。0.5% owf未満ではニジミ防止効果がほとんどなく、また50% owfを超えて含有せしめてもニジミ防止効果は飽和に達しており、それ以上の改善効果がないばかりか、逆に布帛の風合硬化、変褐色や染料の色相変化などの欠点が生ずる。

(実施例)

実施例1~3、比較例1~2

ポリエステル系繊維からなる加工系織物を用意し、分散染料に対して非染色性であるアラビアゴム(実施例1)、 NaCl (実施例2)、モンモリロナイト(実施例3)のそれぞれを10g/lの水溶液にして、これらを上記織物にパッドして、3種類のインクジェット用布帛を作成した。

比較として、未処理のもの(比較例1)と、ポリウレタン10g/lのエマルジョンをパッドしたもの(比較例2)を用意した。

なお、パッド絞り率は62%、乾燥条件は100℃

×10分間であった。

これらの布帛を下記条件で染色した。

I. インク調製

Teraprint Black 2R 10部

(チバ・ガイギー社製：分散染料)

グリセリン 20部

イオン交換水 70部

合計 100部

粘度 5.5 cps

表面張力 48.5 dyn/cm (液温：25℃)

II. インクジェット染色

(1) インクジェット方式：オンデマンド型

(2) ノズル径 : 60μ

(3) ノズルと織物の距離 : 1mm

(4) 印加電圧 : 40V

インクジェットでインクを付与したものは、次いで湿熱180℃×10分間固着し、発色させた後、還元洗浄した。

染色品の拡散度、ニジミ性、鮮明性、色濃度(L値)について評価した。結果を表1に示した。

表 1

	拡散度	ニジミ性	鮮明性	L値
比較例1	7.9	あり	×	18.1
比較例2	7.6	あり	×	22.3
実施例1	3.1	なし	○	18.4
実施例2	3.8	〃	○	18.3
実施例3	3.2	〃	○	17.8

表中

拡散度：飛翔中のインク液滴の径に対する布帛上でのドット径の比率であり、数値が小さい程、インクのニジミが小さく良好であることを示す。

ニジミ性：肉眼で判定した。

鮮明性：肉眼で観察した時の図柄のシャープさで判定した。

L値：スガ試験機(株)デジタル測色色差計により測定した値で、値が小さいほど色味である。

表1の結果から、比較例1の未処理の通常の布帛は拡散度が大きく、ニジミ性も大きく、縦横にじみ、図柄がぼやけたものであった。また、分

版染料に対して親和性のあるポリウレタンを用いた比較例2の布帛は染料がウレタンに染着し、繊維へ染料が染着する量が極めて少なく、発色性は著しく低下したものであった。

これに対し、本発明のインクジェット用に改良した布帛は拡散度もニジミ性もなく、濃色で鮮明な図柄を呈した。

実施例4～6、比較例3～4

布帛として絹織物を用い、酸性染料に対する非染着性化合物として、ポリビニルアルコール（実施例2）、CaCl₂（実施例3）、ペントナイト（実施例4）を用い、これらのそれぞれを100／1水溶液にして、絞り率62%でパッドし、100℃×10分間乾燥した。

比較として、未処理のもの（比較例3）と、酸性染料に対して親和性を有するゼラチン100／1の水溶液を用いて上記と同一条件でパッド処理したものを用意した。

インクジェットに用いるインクとして、次のインクを調製した。

C. I. Acid Black 1	10部
（酸性染料）	
グリセリン	20部
イオン交換水	70部
合計	100部

インクジェット処理は実施例1と同ーに行った。インク付与後の処理品は加熱100℃×30分間固着、発色した、さらに表面活性剤で洗浄した。結果を表2に示した。

表 2

	拡散度	ニジミ性	鮮明性	L値
比較例3	9.7	あり	×	18.8
比較例4	3.5	なし	○	23.4
実施例4	3.6	なし	○	18.9
実施例5	3.9	"	○	18.7
実施例6	3.5	"	○	18.5

表2のように、比較例3（未処理の通常の絹織物）は濃色に染色されるが、拡散度もニジミ性も大きくて図柄が不鮮明であった。比較例4（ゼラチン）は拡散度もニジミ性も小さくすぐれている

が、染料の繊維への染着量が少なく、染色布帛の色濃度が著しく低下したもののしか得られなかった。これに対して、実施例4～6のものは、いずれも濃色で、拡散度、ニジミ性も小さく、シャープな図柄が形成された。

（本発明の効果）

本発明のインクジェット染色用布帛は濃色に、かつ拡散もニジミもなく染色されるので、図柄がシャープな高級縮染品を得ることができる。特に通常染色しにくいポリエステルのような疎水性の繊維からなる布帛を素材にする場合にすぐれた効果を発揮する。

昭 61.12.19 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和 59 年特許願第 176847 号(特開 昭
61- 55277 号, 昭和 61 年 3 月 19 日
発行 公開特許公報 61- 553 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (5)

昭和 年 61.9.19 日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
D06P 7/00		7118-4H
// B41J 3/04	101	8302-2C

1. 事 件 の 表 示

昭和59年特許願第176847号

2. 発 明 の 名 称

インクジェット染色用布帛およびその染色法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社

代表取締役社長 伊 藤 昌 壽

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

(1) 本願明細書第3頁第19行の「インジェット」を
「インクジェット」と補正する。

(2) 同書第12頁第3行および第4行の「0. 5」をそ
れぞれ「0. 1」と補正する。

(3) 同書第15頁第13行の「62%」を「80%」と補正
する。

